

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-148381

(43)Date of publication of application : 29.05.2001

(51)Int.Cl. H01L 21/316  
H01L 21/31  
H01L 21/318  
H01L 21/324

(21)Application number : 2000-271569

(71)Applicant : TOKYO ELECTRON LTD

(22)Date of filing : 07.09.2000

(72)Inventor : NAKAMURA MOTOSHI  
TADA YOSHIHIDE  
IMAI MASAYUKI  
SUEMURA ASAMI  
HISHIYA SHINGO

(30)Priority

Priority number : 11253348

Priority date : 07.09.1999

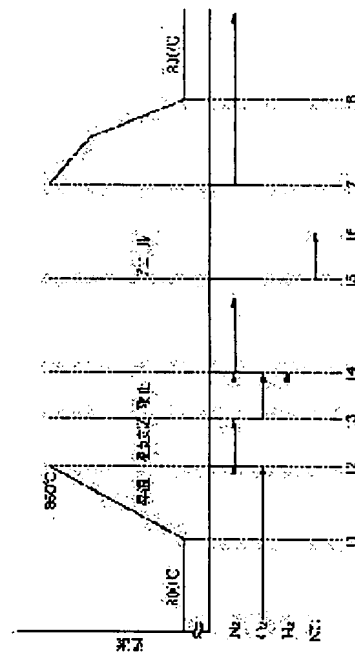
Priority country : JP

## (54) METHOD FOR FORMING INSULATING FILM AND DEVICE THEREFOR

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an excellent electric characteristic by reducing accumulation of thermal hysteresis in an insulating film when the insulating film is produced by oxidizing a silicon layer.

**SOLUTION:** A wafer with a silicon layer is transferred to a vertical heat treating furnace, a processing atmosphere is generated, for example, at 850° C, and a silicon oxide film is formed, for example, by means of wet oxidation with steam. Then heat treatment (anneal process) is performed with the wafer arranged in the heat treating furnace under a processing atmosphere, for example, at 850° C while introducing an N<sub>2</sub>O gas for a predetermined period of time.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-148381

(P2001-148381A)

(43) 公開日 平成13年5月29日(2001.5.29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 L 21/316		H 0 1 L 21/316	S
			P
21/31		21/31	E
21/318		21/318	C
21/324		21/324	Z
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-271569(P2000-271569)

(22) 出願日 平成12年9月7日(2000.9.7)

(31) 優先権主張番号 特願平11-253348

(32) 優先日 平成11年9月7日(1999.9.7)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000219967

東京エレクトロン株式会社

東京都港区赤坂5丁目3番6号

(72) 発明者 中村 源志

山梨県韭崎市穂坂町三ツ沢650番地 東京

エレクトロン株式会社内

(72) 発明者 多田 吉秀

山梨県韭崎市穂坂町三ツ沢650番地 東京

エレクトロン株式会社内

(74) 代理人 100091513

弁理士 井上 俊夫

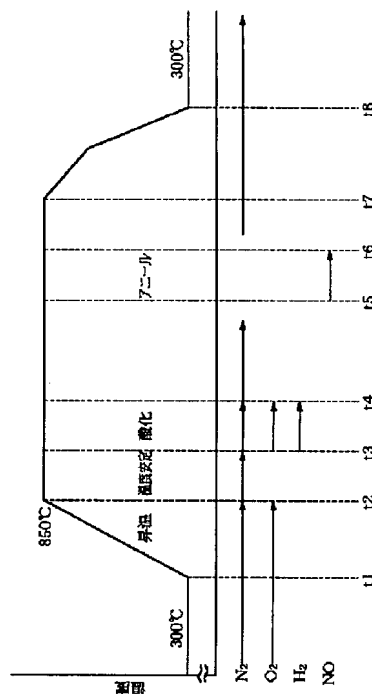
最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 絶縁膜の形成方法及びその装置

## (57) 【要約】

【課題】 シリコン層を酸化処理して絶縁膜を得るにあたって、絶縁膜の熱履歴の累積を抑え、良好な電気的特性を得ること。

【解決手段】 シリコン層を備えたウエハを縦型熱処理炉内に搬入し、例えば850℃の処理雰囲気を形成すると共に、水蒸気を用いたいわゆるウェット酸化によりシリコン酸化膜を形成する。次いで当該熱処理炉内にウエハを置いたまま例えば850℃の処理雰囲気下で一酸化二窒素ガスを供給しながら所定時間熱処理（アニール処理）を行う。ウェット酸化処理により絶縁膜中に水素が取り込まれ、また一酸化二窒素を用いたことにより窒素が取り込まれ、これら水素及び窒素によってシリコン層とシリコン酸化膜との界面のダングリングボンドが終端し、電気的特性が向上する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコン層を備えた基板を反応容器内に搬入する工程と、

前記反応容器を加熱雰囲気にし、反応容器内に水蒸気を含む酸化性ガスを供給して前記シリコン層の表面を酸化し、シリコン酸化膜を形成する第1の処理工程と、この第1の処理工程の後、前記反応容器内を加熱雰囲気にしたまま、反応容器内に一酸化窒素ガスを供給して基板の表面部をアニールする第2の処理工程と、を含むことを特徴とする絶縁膜の形成方法。

【請求項2】 第2の処理工程における処理温度は800度以上、950度以下であることを特徴とする請求項1記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項3】 第1の処理工程では、水蒸気の供給と共に不活性ガスを供給することを特徴とする請求項1または2記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項4】 不活性ガスは窒素ガスであり、第1の処理工程における処理温度は950度以下であることを特徴とする請求項3記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項5】 基板を反応容器内に搬入し、基板の表面に露出するシリコン層上にシリコン酸窒化物を含む絶縁膜を形成する装置において、前記反応容器内の雰囲気を加熱するための加熱手段と、前記反応容器内に水蒸気を含む酸化性ガスを供給するための第1のガス供給手段と、前記反応容器内に一酸化窒素ガスを供給するための第2のガス供給手段と、前記反応容器内を真空排気するための真空排気手段と、前記反応容器を加熱雰囲気にし、反応容器内に水蒸気を含む酸化性ガスを供給して前記基板のシリコン層の表面を酸化し、シリコン酸化膜を形成すると共に、続いて前記反応容器内を加熱雰囲気にしたまま、反応容器内に一酸化窒素ガスを供給して基板の表面部をアニールするように前記加熱手段、第1のガス供給手段、第2のガス供給手段及び真空排気手段を制御する制御部と、を備えたことを特徴とする絶縁膜の形成装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、絶縁膜を形成する方法及び装置に関する。

## 【0002】

【発明の属する技術分野】半導体デバイスの微細化に伴い、それに用いられる絶縁膜例えばMOSFETのゲート酸化膜等は薄膜化する傾向にある。一般にシリコン酸化膜(SiO<sub>2</sub>膜)は膜厚が薄くなるに従い初期絶縁不良率の増大、経時絶縁破壊特性やトランジスタ特性などの電気的特性の劣化が起りやすくなる。また後熱処理工程時に、P+ポリシリコン電極からのドーパントであるボロン(B)の突き抜けなどの問題が発生する。このように電気的特性が劣化する理由は、酸化膜と下地のシリコン膜との界面に未結合手(ダングリングボンド)が

存在し、このダングリングボンドが酸化膜の電気的膜質に大きく関係していると考えられる。このためシリコン(Si)膜の表面を酸化処理して酸化膜を形成した後、高温下かつ窒素(N<sub>2</sub>)ガス雰囲気あるいは窒素ガスとアンモニアガスとの混合ガス雰囲気で行うことにより膜質を改善する手法が検討されている。

【0003】また特開平5-251428号公報(特許第2793416号)には、シリコン基板を枚葉式の反応炉内に搬入し、乾燥した酸素ガス(O<sub>2</sub>ガス)を流しながらシリコン基板を1000℃まで加熱して酸化処理を行い、続いてシリコン基板を1000℃に維持したまま酸素ガスから一酸化窒素ガス(N<sub>2</sub>Oガス)に切り替え、シリコン酸化膜を窒化してシリコン酸窒化膜に変える手法が記載されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながらシリコン酸化膜を形成した後窒素ガス雰囲気あるいは窒素ガスとアンモニアガスとの混合ガス雰囲気で行う方法は、電気的特性の改善を行うには例えば1000℃以上もの高温にしなければならないので、膜に対して熱履歴の累積(サーマルバジェット)が懸念される。また特開平5-251428号公報の方法は、やはり1000℃程度の高温下でアニールしているので同様の問題があるし、薄膜化すること自体困難となる問題がある。

【0005】本発明は、このような事情の下になされたものであり、その目的は、熱履歴の累積を抑え、良好な電気的特性が得られる絶縁膜の形成方法及びその装置を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の絶縁膜の形成方法は、シリコン層を備えた基板を反応容器内に搬入する工程と、前記反応容器を加熱雰囲気にし、反応容器内に水蒸気を含む酸化性ガスを供給して前記シリコン層の表面を酸化し、シリコン酸化膜を形成する第1の処理工程と、この第1の処理工程の後、前記反応容器内を加熱雰囲気にしたまま、反応容器内に一酸化窒素ガスを供給して基板の表面部をアニールする第2の処理工程と、を含むことを特徴とする。この場合第2の処理工程における処理温度は800度以上、950度以下であることが好ましい。

【0007】この発明によれば、水蒸気により酸化処理を行なっているためシリコン酸化膜中及び下地のシリコン層との界面に水素が入り込み、また続いて一酸化窒素ガス雰囲気で行なう窒化処理(熱処理)を行なっているため前記界面に窒素が入り込み、この結果ダングリングボンドが水素や、一酸化窒素ガスの窒素により終端して少なくなり、電気的特性が向上する。また上述の方法を実施するための本発明の装置は、基板を反応容器内に搬入し、基板の表面に露出するシリコン層上にシリコン酸窒化物を含む絶縁膜を形成する装置において、前記反応容器内

の雰囲気を加熱するための加熱手段と、前記反応容器内に水蒸気を含む酸化性ガスを供給するための第1のガス供給手段と、前記反応容器内に一酸化窒素ガスを供給するための第2のガス供給手段と、前記反応容器内を真空排気するための真空排気手段と、前記反応容器を加熱雰囲気にし、反応容器内に水蒸気を含む酸化性ガスを供給して前記基板のシリコン層の表面を酸化し、シリコン酸化膜を形成すると共に、続いて前記反応容器内を加熱雰囲気にしたまま、反応容器内に一酸化窒素ガスを供給して基板の表面部をアニールするように前記加熱手段、第1のガス供給手段、第2のガス供給手段及び真空排気手段を制御する制御部と、を備えたことを特徴とする。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】以下に本発明に係る絶縁膜の形成方法の実施の形態について説明するが、先ずこの実施の形態で用いられる絶縁膜形成装置に相当する縦型熱処理装置について図1及び図2を参照しながら簡単に述べておく。この装置は縦型熱処理炉1と、保持具であるウエハポート2と、このウエハポート2を昇降させるポートエレベータ3とを備えている。

【0009】縦型熱処理炉1は、例えば石英よりなる反応容器をなす二重構造の反応管41、この反応管41を囲むように設けられた抵抗発熱体などからなる加熱手段であるヒータ42などからなり、反応管41の底部にはガス供給管5及び排気管6が接続されていて、ガスが反応管41の外管41aと内管41bとの間に供給され、内管41bの天井部のガス穴40を介して内管41bの中にガスが流れるようになっている。43は均熱用容器である。

【0010】前記ガス供給管5は、反応管41の周方向に複数本設けられており、その一つには図2に示すようにH<sub>2</sub>ガス（水素ガス）及びO<sub>2</sub>ガス（酸素ガス）の燃焼反応により水蒸気を発生させて供給する燃焼装置51が接続されている。V1及びV2は夫々水素ガスの供給及び酸素ガスの供給を制御するためのバルブであり、V3は、燃焼装置51の出口側のガスの供給を制御するためのバルブである。前記燃焼装置51の出口側のガス供給管5には、バルブV4が介装され、不活性ガス例えば窒素ガスを供給する不活性ガス供給管52と、バルブV5が介装され、一酸化窒素（NO）ガスを供給する一酸化窒素ガス供給管53が接続されている。

【0011】この例では、バルブV1、V2、燃焼装置51、バルブV3を含む水蒸気供給用のガス配管系、及びバルブV4、ガス供給管52を含む窒素ガス供給用のガス配管系は、第1のガス供給手段をなすものであり、バルブV5、ガス供給管53を含む一酸化窒素ガス供給用のガス配管系及び前記窒素ガス供給用のガス配管系は第2のガス供給手段をなすものである。つまりこの例では前記窒素ガス供給用のガス配管系は第1及び第2のガス供給手段を兼用していることになる。

【0012】更に前記排気管6は工場排気系61と真空排気系（真空ポンプなどを含む）62とに切換弁V6、V7を介して夫々切換え接続できるように構成されている。この例では、前記排気管6は、真空排気系（真空ポンプなどを含む）62及び切換弁V6、V7は、真空排気手段を構成している。

【0013】ウエハポート2は、図1においては例えば天板21及び底板22の間に複数の支柱23を設け、この支柱23に上下方向に形成された溝にウエハWの周縁を挿入して保持する構成のものが用いられているが、支柱にリング体を棚状に配列し、各リング体の上にウエハを載せる構成のものをを用いてもよい。ウエハポート2は、縦型熱処理炉1の下端の開口部31を開閉する蓋体32の上に保温筒33を介して載置されている。蓋体32はポートエレベータ3に設けられており、ポートエレベータ3が昇降することにより、熱処理炉1に対してウエハポート2の搬入出が行われる。

【0014】そして本発明の縦型熱処理装置は、図2に示すように前記ヒータ42、前記第1及び第2のガス供給手段、前記真空排気手段及びポートエレベータ3を制御する制御部100を備えている。より具体的には、制御部100は、ヒータ42の図示しない電力供給部、バルブV1～7、燃焼装置51、真空排気系62、ポートエレベータ3の図示しない昇降用モータなどを制御し、後述の作用説明に記載する工程が行われるようにする。

【0015】次に上述の縦型熱処理装置を用いて行われる、本発明に係る絶縁膜の形成方法の実施の形態について図3を参照しながら述べる。図3は反応管41内の処理雰囲気の温度と処理ガスの供給/停止の状態とを時間に対して対応付けて示す説明図である。先ず多数枚例えば60枚の被処理体であるウエハWをウエハポート2に棚状に保持させ、ヒータ42により予め例えば300℃に加熱された反応管41内にポートエレベータ3により搬入し、炉口である開口部31を蓋体32により気密に閉じる（図2の状態）。

【0016】続いて所定の圧力、雰囲気下で時刻t1から反応管41内を例えば100℃/分の昇温速度で所定の処理温度例えば850℃まで昇温する。ウエハWを搬入する工程及び反応管41内を昇温する工程においては、不活性ガス例えば窒素ガスをガス供給管52を介して20SLM供給すると共に、窒素ガスによりウエハW表面が窒化すると酸化されにくくなるのでこれを防止するために燃焼器51を停止させた状態で酸素ガスを0.1SLM程度供給する。時刻t2にて反応管41内が処理温度である850℃になると、酸素ガスの供給を止めると共に排気系を切換弁V6、V7により工場排気系61側に切換え、反応管41内を大気圧（760 Torr）に対して例えば-5mmH<sub>2</sub>O～-10mmH<sub>2</sub>O程度の微減圧状態に制御し、この状態でリカバリー（ウエハWの温度を安定させる）を行ってから時刻t3にて第

1の処理工程である酸化処理を行う。この酸化処理は、酸素ガス及び水素ガスを燃焼装置51に供給して燃焼させ、発生する水蒸気(H<sub>2</sub>O)を含む酸化性ガス、この例では前記水蒸気及び微量の未反応の過剰酸素ガスを窒素ガスで希釈しながら反応管41内に供給し、ウエハWのシリコン層の表面部を酸化して例えば3nm程度のシリコン酸化膜を形成する。このときのガスの流量については、酸素ガス及び水素ガスが各々0.6SLM、窒素ガスが2.0SLMに設定される。また水蒸気と窒素ガスとの体積比は、夫々例えば1〜5体積%及び9.5〜9.9体積%とされる。

【0017】酸化処理が終了した時刻t4にて排気系を切換弁V6、V7により真空排気系62に切換え、反応管41内を真空引きして水蒸気を排気し、時刻t5にて第2の処理工程であるアニール処理(熱処理)を行う。なお窒素ガスの供給はアニール処理を開始する少し前の時点で停止する。アニール処理はガス供給管53から一酸化窒素(NO)ガスを例えば1SLMの流量で供給しながら反応管41内の圧力を例えば76Torrに制御して10分間行う。このアニール処理において、一酸化窒素ガスを窒素ガスにより希釈してもよく、その場合一酸化窒素ガスの体積比を例えば10〜100体積%に設定する。また反応管41内の圧力は例えば0.7〜680Torrの範囲から選択されるが2〜300Torrの範囲から選択することが好ましい。更にアニールの処理は1〜30分間であることが好ましい。時刻t6にて一酸化窒素ガスの供給を止めた後、反応管41内を真空引きして一酸化窒素ガスを排気し、しばらくした後窒素ガスを供給しながら真空排気し、時刻t7から反応管41内を降温させる。そして降温途中で反応管41内を大気圧に戻し、300℃程度になった時刻t8にてウエハポート2を反応管41内から搬出する。

【0018】以上において、アニール処理の前後ではサイクルパージを行うことが好ましい。サイクルパージは反応管41内を真空引きしながら不活性ガス例えば窒素ガスの供給と停止とを交互に繰り返すことにより行われる。このようにすれば反応管41内を迅速に減圧して不活性ガスで十分に置換することができる。従ってウェット酸化後は反応管41内の水分を十分に取り除いてから一酸化窒素ガスを供給するため、腐食性の強い硝酸NH<sub>3</sub>の発生を抑制することができる。

【0019】上述の実施の形態によれば、水蒸気を用いたウェット酸化によりシリコン酸化膜を得ているため、下地のシリコン層とこれに積層されるシリコン酸化膜との例えば10オングストローム程度の厚さの界面における応力が小さい。これはシリコンや酸素のダングリングボンドが水素と結合してSi-HやSiO-Hとなって終端するからであると考えられる。そしてこのシリコン酸化膜を加熱雰囲気かつ一酸化窒素雰囲気下に置いてアニール処理(窒化処理)しているので、一酸化窒素

が分解して得られた窒素がシリコン酸化膜の中に入り込み、ダングリングボンドと結合して終端させ、この結果シリコン酸化膜とシリコン層との界面のダングリングボンドが少なくなって界面単位密度が小さくなり、ウェット酸化により水素で界面のダングリングボンドを少なくしていることと相俟って、絶縁破壊を起こしにくく、またリーク特性が向上した絶縁膜、即ちシリコン酸化物を主体としてその一部がシリコン酸窒化物からなる絶縁膜が得られると推察される。なおこのアニール処理は、一酸化窒素ガスを窒素ガスで希釈した雰囲気下で行ってもよい。

【0020】更にウエハWに対して酸化処理を行った後、反応管41からウエハWを取り出すことなく例えば同じ温度でアニール処理を行っているので、熱履歴の累積が少なく、また大気中の酸素が取り込まれないので、膜質が良好である。そしてまた酸化処理において、窒素ガスで水蒸気を希釈しているので酸化速度を遅くすることができ、従ってウエハポート2上のウエハW間(面間)の膜厚均一性及び一枚のウエハWについての(面内)膜厚均一性を確保しながら薄い膜厚の絶縁膜が得られる。

【0021】酸化処理における処理温度(処理雰囲気に置かれたウエハW表面の温度)は700℃以上、950℃以下であることが好ましい。700℃未満であると前記界面におけるダングリングボンドの数が多く、電気的特性が悪い。また950℃を越えると、希釈ガスである窒素が反応してシリコン酸化膜の表面が荒れてしまう。

【0022】更にまた一酸化窒素によりアニールを行う場合の処理温度は、800℃以上、950℃以下であることが好ましい。800℃未満であると後述のように界面単位密度が大きくなり良好な電気的特性が得られない。950℃を越えると窒素が絶縁膜中に多く取り込まれ過ぎ、たとえばP-MOSのゲート酸化膜として用いるとチャネル電流が流れにくくなるし、また熱履歴が累積するという点でも不利である。

【0023】

【実施例】(実施例1)酸化処理を上述の実施の形態のように水素ガス、酸素ガス及び窒素ガスの流量を夫々0.6SLM、0.6SLM及び2.0SLMに設定して850℃及び760〜0.75=759.25Torrの雰囲気中で3分間行って膜厚が2nmのシリコン酸化膜を得、続いて一酸化窒素を1SLMの流量で供給しながら76Torrの雰囲気中で10分間アニール処理を行った。このアニール処理の温度を850℃、800℃、700℃及び550℃の4通りに設定し、夫々の処理で得られた絶縁膜について、界面単位測定装置(商品名:Quantox(KLA Tencor社製))を用いてシリコン層と絶縁膜との界面における界面単位密度をウエハ面内で5ポイント測定した。またアニール処理を行わない絶縁膜についても同様の測定を行った。結果は図4に示す通りである。横軸に記載した例えばNO85

0は850℃でNOアニールを行ったデータである。この図から判るようにアニール温度が700℃以下の絶縁膜の界面単位密度は、アニールを行わない絶縁膜よりも大きいので効果はなく、むしろ劣化してしまっているが、アニール温度が800℃、850℃の絶縁膜は界面単位密度が低いことが分る。即ちアニール時の重要なプロセスパラメータが温度であり、良好な膜質が得られるアニール温度があることを確認した。

(実施例2) 酸化処理を上述の実施の形態のように水素ガス、酸素ガス及び窒素ガスを夫々0.6SLM、0.6SLM及び2.0SLMの流量に設定して、850℃及び760-0.75=759.25Torrで6.5分間行って、シリコンウエハ上に膜厚が2.6nmのシリコン酸化膜を形成した。次に一酸化窒素を1SLMの流量で供給しながら850℃で10分間のアニール処理をシリコンウエハ上のシリコン酸化膜に対して行った。このアニール処理の圧力は0.5Torr、1.2Torr、8Torr、12.1Torr、76Torrの5通りに設定した。

【0024】 夫々の処理で得られたシリコン酸化物を主体とする絶縁膜に対して、酸化処理後の膜厚と、アニール処理後の膜厚との差、即ち、シリコン酸窒化物の形成により増加した膜厚を測定した。また、各絶縁膜に対して、絶縁膜中における窒素濃度を測定した。

【0025】 図5は実施例2によって得られた結果、即ちアニール時の圧力と絶縁膜の増加膜厚(Δt)及び窒素濃度との関係を示す特性図である。なお、窒素濃度の原子%(atm%)とは、単位体積中に含まれる総原子数の内、窒素原子数の割合を意味する。

【0026】 図5の如く、増加膜厚及び窒素濃度は共に、圧力の対数値に比例して増加した。また、絶縁膜中の窒素濃度を再現性よく制御する上で、アニール時の圧力を変えることで制御性が容易となることが分かった。即ち、処理圧力はアニール時の重要なプロセスパラメータであり、アニール時間を変更することなく、圧力範囲次第で良好な膜質が得られることが確認された。

【0027】 (実施例3) 実施例1で一酸化窒素のアニールの温度を800℃及び850℃に夫々設定した絶縁膜と、酸化処理を酸素ガスのみを1.0SLMの流量で供給して行った他は実施の形態1と同様にして(ただしアニールの温度は850℃とした)得た絶縁膜とについて、90%Qbdを調べた。ここでいう90%Qbdとは、各絶縁膜を有する100個のチップについて、定電流源により絶縁膜の厚さ方向に電流を流し、90個以上のチップが絶縁破壊を起こしたときまでに絶縁膜を通過した単位面積当りの電荷量の値である。結果を図6に示す。図6中△及び○は実施例1でアニール温度が夫々800℃及び850℃のものに対応し、+は酸化処理を酸素ガスのみで行ったものに対応する。一般に膜厚が3.0nm以上の領域では膜の薄い方が絶縁破壊特性は悪く

なるが、この結果から分かるように試料の絶縁膜は実質差がなく、従って水蒸気を用いたいわゆるウェット酸化を行ったものの方が、酸素ガスのみを用いたいわゆるドライ酸化を行ったものよりも絶縁破壊特性が優れていることが分る。

【0028】 (実施例4) 実施例1においてアニール温度を850℃に設定し、酸化処理の時間を変えて膜厚が2.0nm、2.5nm、3.0nmの絶縁膜を得、夫々の絶縁膜に対してSIMS(二次イオン質量分析法)により膜中の窒素及び酸素の濃度について調べたところ、図7に示す結果が得られた。図7の横軸は絶縁膜の表面からの深さ、縦軸は窒素濃度(原子%)及び酸素の二次イオン強度(cts/sec)である。なお原子%とは、単位体積中に含まれる総原子数の内、窒素原子数の割合を意味する。この結果から分かるように酸素は表面に近いところにピークがあるが、窒素濃度のピークは絶縁膜とシリコン層との界面にあり、しかも膜厚が薄い程、高くなっている。従って本発明方法は薄い絶縁膜に対して有効な手法であることが分る。

【0029】 (実施例5) 実施例1においてアニール温度を850℃に設定し、膜厚が3.2nmの絶縁膜を得た。この絶縁膜によりSIMSにより膜中の窒素の濃度について調べたところ図8の鎖線aに示す結果が得られた。またアニール処理に用いたガスを一酸化窒素(NO)ガスの代りに一酸化二窒素(N<sub>2</sub>O)ガスを用いた他は同様にして膜厚が3.1nmの絶縁膜を得、この絶縁膜についても同様に膜中の窒素濃度を調べたところ図8の実線bに示す結果が得られた。この結果から、一酸化窒素ガスを用いてアニールした場合には界面に窒素が多く入り込むが、一酸化二窒素を用いてアニールした場合には、界面に入り込む窒素量が少なく、従って一酸化窒素ガスを用いることが絶縁膜の電気的特性を向上させる上で有利であることが分る。この理由は、一酸化二窒素は分解性が強いので一部がラジカルに分かれ、酸化と窒化が同時に進行するので、一酸化窒素を用いる場合に比べて窒素の取り込み量が少なくなると考えられる。

#### 【0030】

【発明の効果】 以上のように本発明によれば、シリコン層をウェット酸化した後、800℃以上、950℃以下の加熱雰囲気で一酸化窒素ガスを用いてアニールを行っているので、熱履歴の累積を抑え、電気的特性が良好な絶縁膜が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の絶縁膜の形成方法を実施する縦型熱処理装置の要部概観を示す概観図である。

【図2】 上記縦型熱処理装置を示す断面図である。

【図3】 反応管内の温度とガスの供給または停止の状態とを対応付けて示す説明図である。

【図4】 一酸化窒素のアニール温度と絶縁膜の界面単位

密度との関係を示す特性図である。

【図5】反応管内の圧力と絶縁膜の増加膜厚及び窒素濃度との関係を示す特性図である。

【図6】ウェット酸化を行った絶縁膜とドライ酸化を行った絶縁膜とについて、絶縁破壊特性を比較した結果を示す特性図である。

【図7】本発明方法により得た絶縁膜のSIMSによるプロファイルを示す特性図である。

【図8】本発明方法により得た絶縁膜と比較方法により得た絶縁膜のSIMSによるプロファイルを示す特性図である。

【符号の説明】

1 縦型熱処理炉

2 ウエハポート

W 半導体ウエハ

3 1 反応管の開口部

3 2 蓋体

4 1 反応管

4 1 a 外管

4 1 b 内管

5 ガス供給管

5 1 燃焼装置

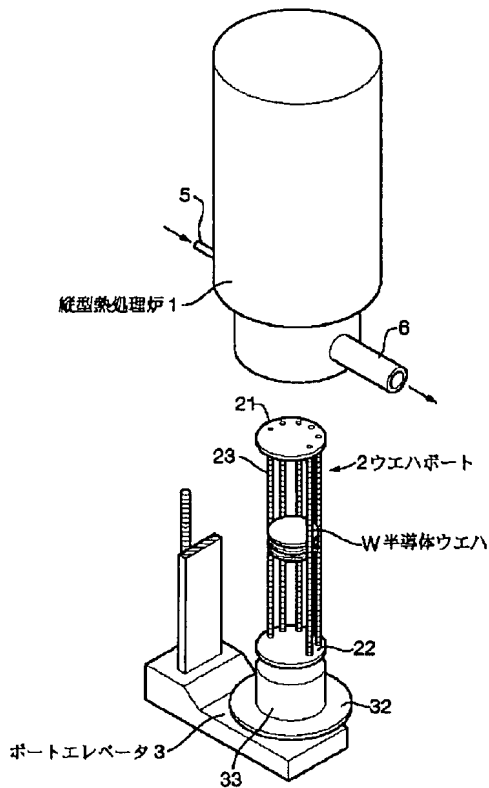
5 2 不活性ガス供給管

6 排気管

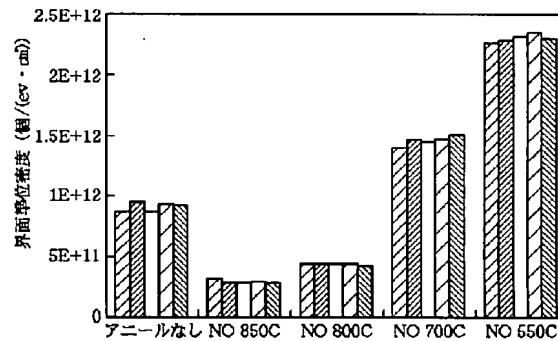
6 1 工場排気系

6 2 真空排気系

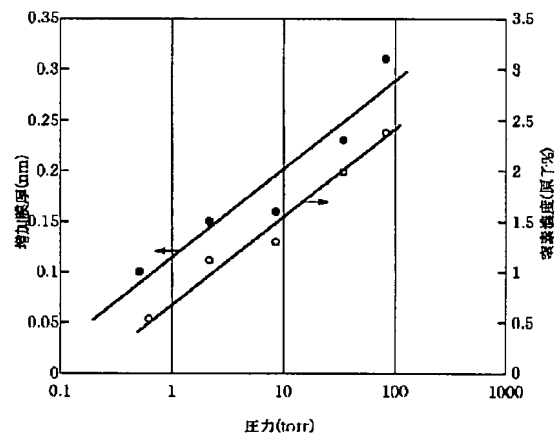
【図1】



【図4】

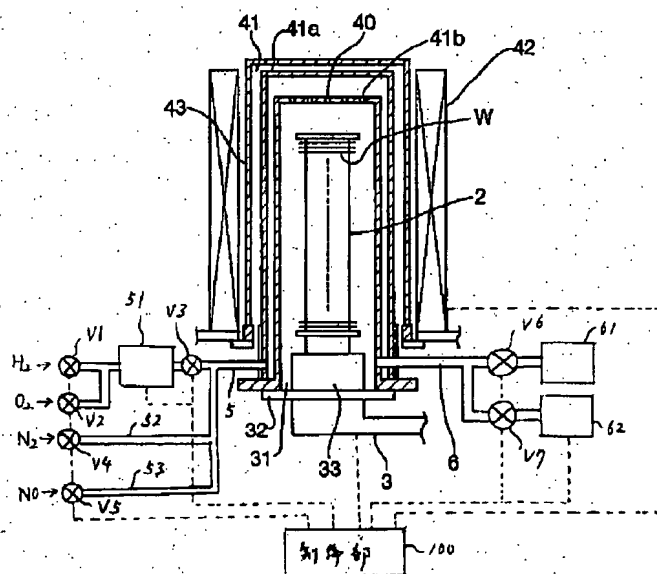


【図5】

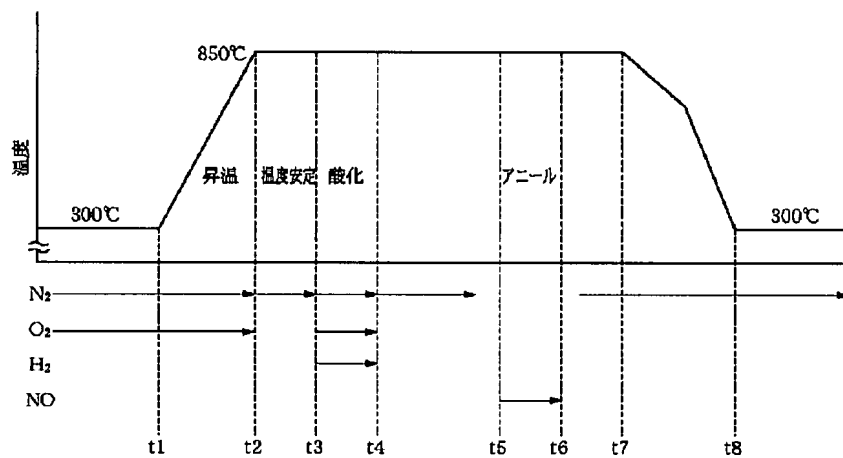




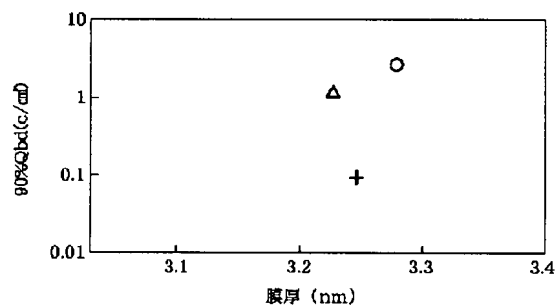
【図2】



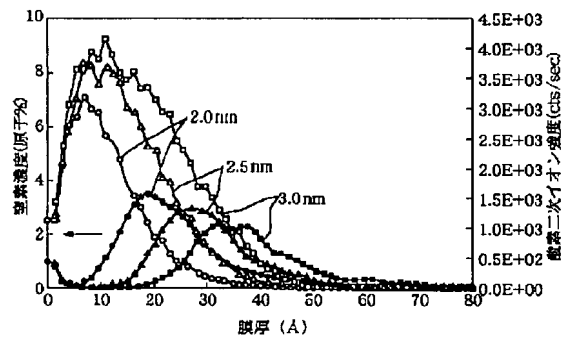
【図3】



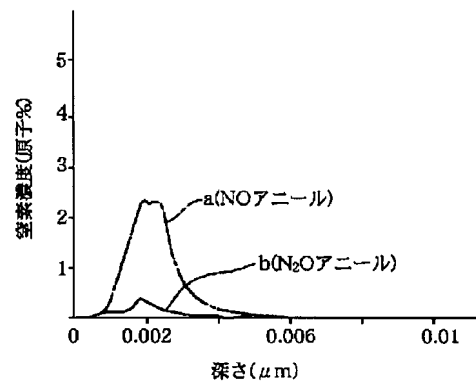
【図6】



【図7】



【図8】



## 【手続補正書】

【提出日】平成12年9月19日(2000. 9. 19)

## 【手続補正1】

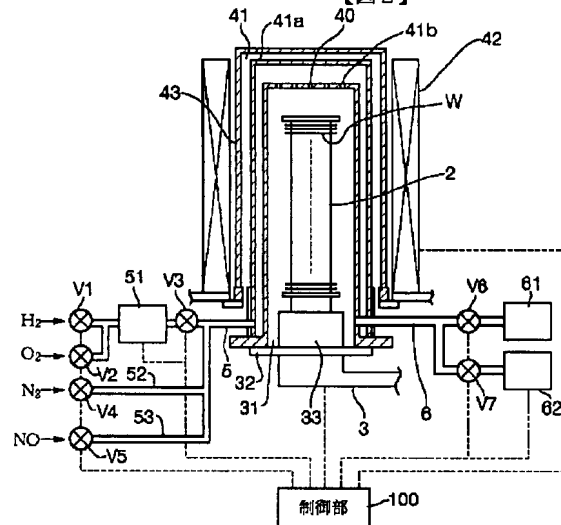
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図2

【補正方法】変更

【補正内容】

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 今井 正幸  
山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650番地 東京  
エレクトロン東北株式会社内

(72)発明者 末村 麻美  
山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650番地 東京  
エレクトロン東北株式会社内

(72)発明者 菱屋 晋吾  
山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650番地 東京  
エレクトロン東北株式会社内